







Process and apparatus for the conservation treatment of paper.**Publication number:** EP0273902**Publication date:** 1988-07-06**Inventor:** WACHTER OTTO PROF MAG; RUHM WALTER; BANIK
GERHARD DR**Applicant:** OESTERREICH REPUBLIK (AT)**Classification:****- International:** D21H25/18; D21H25/00; (IPC1-7): D21H1/48;
D21H3/02; D21H3/72; D21H5/00**- european:** D21H25/18**Application number:** EP19870890296 19871228**Priority number(s):** AT19860003459 19861230**Also published as:** EP0273902 (A3)**Cited documents:** US3676182
 FR1144031
 US4522843
 US3969549
 DE1938162
more >>**Report a data error here****Abstract of EP0273902**

To preserve paper, especially having a high content of mechanical pulp, the paper to be treated, which can already be in the form of a block of up to 400 pages is impregnated with a preserving solution in a vacuum chamber, followed by shock freezing and freeze drying. A mixture of strengthening and neutralising agents, preferably a mixed solution of methylcellulose and calcium hydroxide, serves as the preserving solution.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 87890296.4

⑤① Int. Cl. 4: **D 21 H 5/00**
D 21 H 1/48, D 21 H 3/02,
D 21 H 3/72

⑫ Anmeldetag: 28.12.87

③③ Priorität: 30.12.86 AT 3459/86

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.07.88 Patentblatt 88/27

④④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI NL SE

⑦① Anmelder: Republik ÖSTERREICH, vertreten durch das
BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFT UND
FORSCHUNG,
dieses vertreten durch die ÖSTERREICHISCHE
NATIONAL-BIBLIOTHEK Josefsplatz 1
A-1015 Wien (AT)

⑦② Erfinder: Wächter, Otto, Prof. Mag.
Penzlgasse 4
A-2540 Bad Vöslau (AT)

Ruhn, Walter
Enzersdorferstrasse 32
A-2340 Mödling (AT)

Banik, Gerhard, Dr.
Strassergasse 8-12/II/12
A-1190 Wien (AT)

⑦④ Vertreter: Pinter, Rudolf
Patentanwalt Dipl.-Ing. Rudolf Pinter Elisabethstrasse
1/24
A-1010 Wien (AT)

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur konservatorischen Behandlung von Papier.

⑤⑦ Zur Konservierung von Papier, insbesondere von solchem mit hohem Holzschliffzusatz, wird das zu behandelnde Papier, welches ohne weiteres auch in Form eines Blockes bis zu etwa 400 Seiten vorliegen kann, in einer Vakuumkammer mit Konservierungslösung getränkt und anschließend schockgefroren und gefriergetrocknet. Als Konservierungslösung dient eine Mischung aus Festigungsmittel und Neutralisierungsagenz, vorzugsweise eine Mischungslösung von Methylcellulose und Kalziumhydroxid.

EP 0 273 902 A2

Beschreibung

Verfahren und Vorrichtung zur konservatorischen Behandlung von Papier

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur konservatorischen Behandlung von Papier, insbesondere von Papier mit hohem Holzschliffzusatz, wobei das zu behandelnde Material mit einer Konservierungslösung getränkt und anschließend wieder getrocknet wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung eines derartigen Verfahrens, mit einer Tränkanordnung zur Tränkung des zu behandelnden Materials mit der Konservierungslösung und einer Trockenanlage.

Papiere, und hier insbesondere solche mit hohem Holzschliffzusatz, erweisen sich durch Säurebildung aus dem Lignin, Säure aus der Alaun-Harzleimung, sowie durch die Emissionen aus dem Stadtgas (Gasbeheizung und -beleuchtung) im vergangenen Jahrhundert und die Umweltbelastung aus diesem Jahrhundert als übersäuert und daher wenig dauerhaft. Vor allem das ephemere Zeitungsmaterial bräunt, wird brüchig und unbenutzbar. In wissenschaftlichen Bibliotheken müssen aber auch derartige Papiere und insbesondere Zeitungen als Zeitdokument gesammelt und aufbewahrt werden.

Das Problem der Zerstörung von Papier durch Säurebildung ist bereits seit etwa 100 Jahren bekannt. Erste Versuche dem entgegenzuwirken und die Dauerhaftigkeit des Papiers durch eine Entsäuerungsbehandlung zu erhöhen wurden bereits im Jahre 1891 unternommen, wobei eine Lösung von Bariumhydroxid in Methanol zur Entsäuerung der Träger von Raffael-Zeichnungen verwendet wurde. Später wurden Erdalkali-Bikarbonate zur Entsäuerung von Papier verwendet. Weiters werden verschiedene Erdalkaliverbindungen zur Neutralisierung und Konservierung verwendet. In allen Fällen wurde früher von einzelnen Restauratoren die Behandlung einzelner Stücke oder Bücher von hohem Wert vorgenommen, wobei sich in jüngster Zeit herausgestellt hat, daß die Behandlung ganzer Archive bzw. Büchereien auf diese Art unmöglich zu bewerkstelligen ist.

Aus diesem Grunde wurden verschiedene Verfahren entwickelt und erprobt, die neben der Einzelblattbehandlung auch die Massenkonservierung von ganzen Blöcken von Papier bzw. auch von gebundenen Exemplaren von Büchern und Zeitschriften und dergleichen erlauben. In einem derartigen Verfahren muß das Papier gleichmäßig neutralisiert und auf einen pH-Wert von etwa 7 oder 8 gepuffert werden, was bedeutet, daß die Penetration mit der Neutralisierungslösung, welche im Papier zu Bildung einer alkalischen Reserve auch abgelagert werden muß, vollständig und in kurzer Zeit zu erfolgen hat. Die verwendeten Chemikalien dürfen das Objekt der Behandlung natürlich in keiner Weise beschädigen. Weiters müssen insbesondere für zum weiteren Gebrauch bestimmte Papiere in Büchereien oder Archiven ungiftige und geruchlose Chemikalien verwendet werden.

Aus den oben genannten Gründen werden in den bisher bekannten Verfahren der genannten Art, und insbesondere bei denjenigen zur Massenkonservierung, Dampfphasen- und Flüssigkeitsphasen-Pro-

zesse angewendet. Im wesentlichen sind folgende Technologien bzw. Verfahren bekannt und - mehr oder weniger erfolgreich - im Einsatz:

Imprägnierung mit Methoxy-Magnesiummethylkarbonat in Freon plus Methanol in nicht wässriger, flüssiger Phase - diese Behandlung führt zu einer chemischen Entsäuerung des Papiers, welche aber mit keiner Verstärkung der mechanischen Eigenschaften verbunden ist. Die Anwendung ist daher nur sinnvoll für mechanisch unbeschädigte oder nur leicht beschädigte Papiere.

Gleiches gilt auch für die Imprägnierung mit Diethylzink in Dampfphase, die zur Zeit noch versuchsweise angewendet wird und ebenfalls keine mechanische Wiederverstärkung des Papiers erlaubt.

In einem weiteren in Entwicklung befindlichen Verfahren wird mit Methyl-Metacrylat, Ethylacrylat und Dimethylaminoethylmetacrylat in nicht wässriger, flüssiger Phase imprägniert und das so behandelte Papier dann Gammastrahlen ausgesetzt. Damit ist zwar auch eine Erhöhung der mechanischen Eigenschaften des Papiers durch Ablagerung eines Polymers in den Papierfasern erreicht, jedoch nur mit sehr aufwendigen und relativ gefährlichen Techniken.

In einem weiteren bekannten Verfahren wird seit einiger Zeit das zu behandelnde Papier blattweise aufgespaltet und die mit Kalziumhydroxid in wässriger, flüssiger Phase imprägnierten Altpapier-Schichten werden sodann auf einen neuen Träger als Kernmaterial wieder aufgebracht. Die ist zwar im Hinblick auf die mechanische Verstärkung des Papiers die konsequenteste Methode, jedoch wird durch das Einbringen des neuen Trägers der Originalzustand sehr erheblich verändert, weshalb das Verfahren nur in begrenztem Rahmen verwendbar ist.

All die genannten Verfahren, welche unter Tränkung des zu behandelnden Materials mit einer Konservierungslösung in flüssiger Phase arbeiten, eignen sich bisher nur sehr begrenzt für die gleichzeitige Behandlung mehrerer übereinanderliegender Papiere, da dabei sowohl zufolge des Filtereffektes des Papiers selbst die einheitliche Tränkung behindert, als auch die nachfolgende Trocknung erschwert und verzögert wird, was einerseits zu organischen Beschädigungen durch Schimmelbildung oder ähnliches und andererseits zu einem Zusammenkleben mehrerer Papierlagen führen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung der eingangs genannten Art so zu verbessern, daß die genannten Nachteile der bekannten Verfahren und Anordnungen vermieden werden und daß insbesondere die angeführten Probleme im Zusammenhang mit der Trocknung des mit der Konservierungslösung behandelten Papiers hintangehalten werden können.

Dies wird gemäß der vorliegenden Erfindung bei einem Verfahren der angegebenen Art dadurch ermöglicht, daß das zu behandelnde Papier in eine

zumindest weitgehend evakuierbare Kammer eingebracht und mit der Konservierungslösung überschichtet, die Vakuumkammer evakuiert und anschließend langsam wieder belüftet, das mit Konservierungslösung getränkte Papier schockgefroren, und das gefrorene Papier anschließend gefriertrocknet wird. Bei diesem Tränken des zu behandelnden Materials mit der Konservierungslösung unter Vakuumbedingungen kann die wässrige Lösung leichter in die Faserzwischenräume des Papiers eindringen, wobei sich aber gezeigt hat, daß die eigentliche Durchtränkung im wesentlichen erst während des langsamen Wiedereinlassens der Luft in die Kammer erfolgt. Durch das anschließende Schockfrieren und Gefriertrocknen wird einerseits sichergestellt, daß die das behandelte Papier im feuchten Zustand ansonsten rasch angreifende und zerstörende Schimmelbildung mit Sicherheit zufolge der sehr kurzen Trocknungszeit sowie der Trocknungsparameter verhindert wird und andererseits auch jegliches Zusammenkleben von zufällig oder bewußt übereinanderliegenden Papierlagen durch die Konservierungslösung bzw. auch durch allenfalls aus dem Papier gelöste Substanzen ausgeschlossen ist.

Beim Schockgefrieren ist anzustreben, möglichst schnell Temperaturen von etwa -30° bis -40°C zu erreichen, damit nur kleine Eiskristalle entstehen können, da große derartige Kristalle das Faservlies des behandelten Papiers schädigen könnten.

Nach dem Abschluß der Trocknung können allenfalls etwas wellige Papiere gepreßt werden, was die Behandlung des Papiers auch optisch einwandfrei beendet.

Nach einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß zur Massenkonservierung eine Anzahl aufeinander geschichteter Papierlagen in Blockform jeweils gemeinsam in der beschriebenen Weise behandelt wird. Dies ermöglicht erstmals und auf sehr einfache Weise überhaupt eine konservatorische Behandlung großer Bibliotheks- bzw. Archivbestände, wobei die oben beschriebenen Verfahrensschritte eine wirtschaftliche Behandlung bei gleichzeitig sicher gestellter Qualität des Endproduktes garantieren. Es können auf diese Weise Bücher (nach Abnahme der Einbanddecken), Zeitungen und Zeitschriften (lose oder gebunden) im Block behandelt werden, wobei ohne weiteres Papierblöcke bis zu etwa 400 Blatt, bzw. ca. 4 cm, noch einwandfreie Ergebnisse ermöglichen. Die oben beschriebene Tränkung unter Vakuumbedingungen sichert eine Penetration des Papierblocks durch die Konservierungslösung, obwohl natürlich zufolge der Filterwirkung des Papiervlieses ein gewisses Konzentrationsgefälle der verschiedenen Bestandteile der Lösung zur Mitte des Blockes hin besteht, welches aber keine nachweisbaren schädlichen Einflüsse auf das Endergebnis ausübt. Durch das Trocknen durch Sublimation ist in Zusammenkleben der einzelnen Papierlagen bzw. Blätter durch die nasse Konservierungslösung vermieden. Die Trocknungszeit kann beim erfindungsgemäßen Verfahren bis auf etwa eineinhalb Tage gedrückt werden, wodurch auch Schimmelbildung oder dergleichen am Papierblock ausge-

schlossen ist.

In den Block kann zwischen einzelnen Papierlagen nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung zumindest ein Einlageteil mit freien Strömungsquerschnitten, insbesondere aus Kunststoffgewebe oder einer gewellten und/oder perforierten Metall- oder Kunststoffplatte, eingebracht werden. Dieser Einlageteil sichert auch bei dickeren Papierblöcken ein schnelles Eindringen der Konservierungslösung und damit ein besseres Durchtränken des Blockes, sowie natürlich auch eine schnelle und bessere Trocknung.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß vor dem Schockgefrieren des zu behandelnden Papiers überschüssige Konservierungslösung, vorzugsweise durch Pressen, entfernt wird. Damit ist auf der einen Seite sichergestellt, daß nur die notwendige Menge der Konservierungslösung auch gefroren und dann wieder abgetrocknet werden muß und auf der anderen Seite eine gewisse Reinigung des behandelten Papiers erzielt, da allfälliger Schmutz mit der ausgepreßten Konservierungslösung abfließen kann.

Während der Gefriertrocknung des zu behandelnden Papiers kann in weiterer Ausgestaltung der Erfindung, vorzugsweise diskontinuierlich, gasförmiges Spülmedium, vorzugsweise Luft, an bzw. über das Papier geführt werden. Damit kann der bei der Sublimation entstehende Wasserdampf bzw. die Dampfphase der Konservierungslösung rascher abgeführt werden, was die Trocknungszeit verkürzt.

Als Konservierungslösung kann nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung eine Mischung aus wasserlöslichem Festigungs- bzw. Nachleimungsmittel mit niedriger Viskosität, vorzugsweise auf Celluloseetherbasis, und wasserlöslichem Neutralisierungsmittel, vorzugsweise auf Basis von Eradaikalverbindungen, verwendet werden. Als Festigungs- bzw. Nachleimungsmittel kann dabei Methylcellulose, vorzugsweise 1 %-ige Lösung von MC 40 oder 0,1 bis 1 %-ige Lösung von MC 400 und als Neutralisierungsmittel 0,1 %-ige Lösung von Kalziumhydroxid verwendet werden.

Die wasserlöslichen Celluloseether dienen also zur Festigung der Papierfasern, was insbesondere beispielsweise bei Zeitungspapier mit seinen ca. 80 % Holzschliffanteil sehr wesentlich ist. Verwendet wird bei stark saugfähigen Blättern, wie etwa Zeitungspapier, Methylcellulose MC 400, bei weniger saugfähigen Blättern MC 40 bzw. MC 50.

Als Neutralisierungsmittel dient das der Konservierungslösung beigelegte Kalziumhydroxid, welches sich während des Trocknungsprozesses mit dem CO_2 der Luft verbindet und dann als CaCO_3 als Dauerpuffer gegen (sogenannte alkalische Reserve) weitere Säurebildung im Papiervlies verbleibt.

Die verstärkende Wirkung wasserlöslicher Celluloseether und insbesondere der genannten Methylcellulose wurde in der Abteilung für Zellstoff und Papier am Österr. Holzforschungsinstitut überprüft. Bei Verwendung von MC 50 am Zeitungspapier kommt es zu einer Festigkeitssteigerung bis zu 150 %; bei Tränkung mit MC 400 zu einer Steigerung bis zu 400 %.

Durch die Neutralisierung mit Kalziumhydroxid

wird der pH-Wert der behandelten Papiere merklich angehoben; der pH-Wert liegt bei alten Zeitungsblättern beispielsweise zunächst meist bei 3 bis 5 - nach der beschriebenen Behandlung zwischen 5 bis 7 und höher. Als wesentlich ist bei dieser Neutralisierung auch zu berücksichtigen, daß z.B. ein etwa hundert Jahre alter Zeitungsband in seinen Randpartien einen pH-Wert von 3,5, in der Mitte jedoch einen solchen von 5 aufweisen kann, da die Randpartien und Oberflächen eines derartigen Papierblockes Immissionen, Oxidation sowie auch der umgebenden Luftfeuchtigkeit weit mehr als die Mitte ausgesetzt sind. Durch die beschriebene Behandlung wird dieses pH-Gefälle weitgehend ausgeglichen.

Die Konservierungslösung kann nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung zusätzlich Penetrationshilfsmittel, vorzugsweise nichtionogene Tenside, zugesetzt erhalten, was insbesondere den Schritt der Tränkung effektiver und schneller macht.

Die Evakuierung der Vakuumkammer bei der Tränkung des zu behandelnden Papiers mit der Konservierungslösung kann nach einer weiteren Ausbildung der Erfindung bis in den Druckbereich von etwa 1 mb durchgeführt werden, wobei die anschließende Widerbelüftung auf einen Zeitbereich von etwa einer Stunde ausgedehnt wird. Diese Parameter haben optimale Tränkungsbedingungen auch für größere bzw. dickere Blöcke von zu behandelndem Papier ergeben.

Eine Vorrichtung zur konservatorischen Behandlung von Papier, insbesondere von Papier mit hohem Holzschliffzustatz, mit einer Tränkanordnung zur Tränkung des zu behandelnden Materials mit einer Konservierungslösung und einer Trockenanlage, ist gemäß der Erfindung so ausgebildet, daß die Tränkanordnung eine evakuierbare Kammer mit zumindest einem wannenartigen Aufnahmeelement für das zu behandelnde Material und die überschüssige Konservierungslösung, und die Trockenanlage eine Schockgefrierzelle sowie eine Gefriertrocknungseinheit aufweist.

Die Trockenanlage kann dabei weiters eine im Verfahrensablauf der Schockgefrierzelle vorgeschaltete Trockenpresse mit Abflußvorrichtung für die ausgepreßte, überschüssige Konservierungslösung aufweisen.

Bezüglich des mit dieser Vorrichtung durchführbaren Verfahrens zur Konservierung von Papier sei hier zur Vermeidung von Wiederholungen zur ausdrücklichen auf die obenstehenden Ausführungen verwiesen. Die Vorrichtung selbst kann entweder aus drei weitgehend selbständigen Einheiten (Tränkanordnung, Schockgefrierzelle, Gefriertrocknungseinheit) mit zwischengeschalteter manueller oder auch maschineller Manipulation bestehen, oder aber eine zumindest teilweise Kombination dieser Einheiten aufweisen, wobei zufolge der Einfachheit des beschriebenen Verfahrens auch durchaus ein quasi kontinuierlicher Durchlaufbetrieb möglich ist.

In einer praktischen Ausführung der beschriebenen Vorrichtung zur konservatorischen Behandlung von Papier, insbesondere von Papierblöcken, ist die evakuierbare Kammer der Tränkanordnung so ausgelegt, daß sechs separate Papierblöcke bis zu einem Format von 50 x 70 cm und einer Dicke von

etwa 3 bis 4 cm gleichzeitig in einer beweglichen Wanne, wobei jeder Block für sich noch in einer eigenen Plastikwanne enthalten ist, eingeschoben werden können. Die Tränkanordnung bzw. deren Steuerung ist so eingerichtet, daß wahlweise entweder der Arbeitsablauf "Fluten mit Konservierungslösung-Einführen der Papierblöcke -Evakuieren" oder der Ablauf "Einführen der zu behandelnden Blöcke - Evakuieren - Überfluten mit Konservierungslösung" durchgeführt werden kann. Es ist dabei allerdings nach bisherigen Erfahrungen der erstbeschriebene Arbeitsablauf zielführender, da es dabei unter anderem weniger hinderliche Schaumbildung der Methylcellulose gibt.

Um die Konservierungslösung rascher und besser in die Mitte auch größerer Blöcke zu bringen können, wie oben bereits angesprochen, verschiedene Einlageteile, wie etwa Metall- oder Plastikgitter bzw. -gewebe in die Blöcke eingelegt werden. Nach bisherigen Erfahrungen hat sich ein Kunststoffgewebe, welches z.B. in der Mineralölindustrie als Ölfilter verwendet wird, als besonders brauchbar erwiesen, da es den nassen Papierblock nicht deformiert und die Konservierungslösung rasch in den Mittelteil des Blocks leitet. Bei wenig saugfähigen Papieren können auch zwei oder mehrere dieser Einlageteile in verschiedener Höhe des Stapels eingeschoben werden.

Als Trockenpresse wird bei der ausgeführten Vorrichtung eine Stockpresse mit Abflußeinrichtung verwendet, mit der nach der abgeschlossenen Vakuumtränkung der Überschuß an Konservierungslösung entfernt wird. Die ausgepreßte Cellulose ist dabei graubraun, was von ihrer Funktion als "Schmutzträger" herrührt und eine gewisse Reinigung der behandelten Papiere ergibt.

In der ausgeführten Schockgefrierzelle können bis zu dreißig Papierblöcke der oben beschriebenen Art gleichzeitig untergebracht werden. Vor dem eigentlichen Einfrieren werden noch Temperatursonden jeweils in die Blockmitte einiger Papierblöcke eingelegt und mit eingefroren, welche bei der nachfolgenden Gefriertrocknung über eine entsprechende Auswerteeinrichtung mit Schreibanlage laufend Auskunft über Temperatur und Trocknungszustand im Inneren des jeweiligen Blockes geben. Das Durchfrieren aller Blöcke dauert in dieser Schockgefrierzelle etwa vier Stunden.

Die verwendete Gefriertrocknungseinheit erlaubt eine unmittelbare Übertragung der dreißig Chargen (Papierblöcke) aus der Schockgefrierzelle. Das an sich für die Pharmaindustrie ausgelegte Gerät wurde für den gegenständlichen Zweck modifiziert, wobei unter anderem die Eiskapazität von 100 kp auf 160 kp erhöht wurde. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Papier verläuft der Trocknungsprozeß anfänglich sehr zögernd. Beschleunigt kann dieser Prozeß unter anderem dadurch werden, daß diskontinuierliche Luft- bzw. Gasinjektionen durchgeführt werden, um den bei der Sublimation entstehenden Wasserdampf rascher abzuführen. Durch Optimierung von Temperatur- und Druckverhältnissen, durch Anwendung der oben angesprochenen Einlageteile und durch die Gasinjektionen gelang es, die Trocknungszeit eines Papierblocks von rund dreißig

Tagen auf durchschnittlich einen Tag und etwa zehn Stunden herunterzudrücken, wobei in der Endphase der Gefriertrocknung ein Druck von 1 mb und eine Temperatur von etwa 40 bis 50° C an den Heizplatten verwendet wird.

Nach Abschluß der Trocknung können die Blöcke bedarfsweise noch gepreßt und sodann wieder archiviert bzw. verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur konservatorischen Behandlung von Papier, insbesondere von Papier mit hohem Holzschliffzusatz, wobei das zu behandelnde Material mit einer Konservierungslösung getränkt und anschließend wieder getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß

a) das zu behandelnde Papier in eine zumindest weitgehend evakuierbare Kammer eingebracht und

b) mit der Konservierungslösung überschichtet,

c) die Vakuumkammer evakuiert und anschließend langsam wiederbelüftet,

d) das mit Konservierungslösung getränkte Papier schock gefroren, und

e) das gefrorene Papier anschließend gefriergetrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Massenkonservierung eine Anzahl aufeinandergeschichteter Papierlagen in Blockform jeweils gemeinsam behandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Block zwischen einzelnen Papierlagen zumindest ein Einlageteil mit freien Strömungsquerschnitten, insbesondere aus Kunststoffgewebe oder einer gewellten und/oder perforierten Metall- oder Kunststoffplatte, eingebracht wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Schockgefrieren des zu behandelnden Papiers überschüssige Konservierungslösung, vorzugsweise durch Pressen, entfernt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß während der Gefriertrocknung des zu behandelnden Papiers, vorzugsweise diskontinuierlich, gasförmiges Spülmedium, vorzugsweise Luft, an bzw. über das Papier geführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Konservierungslösung eine Mischung aus wasserlöslichem Festigungs- bzw. Nachleimungsmittel mit niedriger Viskosität, vorzugsweise auf Celluloseetherbasis, und wasserlöslichem Neutralisierungsganz, vorzugsweise auf Basis von Erdalkaliverbindungen, verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Konservierungslösung zusätzlich Penetrationshilfsmittel, vorzugsweise nichtionogene Tenside, zugesetzt

werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Festigungs- bzw. Nachleimungsmittel Methylcellulose vorzugsweise 1 % - Lösung von MC 40 oder 0,1 - 1 % - Lösung von MC 400, verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Neutralisierungsganz 0,1 % - Lösung von Ca(OH)_2 verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt c) die Evakuierung bis in den Druckbereich von 1 mb durchgeführt wird und die anschließende Wiederbelüftung im Zeitbereich von 1 Stunde erfolgt.

11. Vorrichtung zur konservatorischen Behandlung von Papier, insbesondere von Papier mit hohem Holzschliffzusatz, mit einer Tränkanordnung zur Tränkung des zu behandelnden Materials mit einer Konservierungslösung und einer Trockenanlage, dadurch gekennzeichnet, daß die Tränkanordnung eine evakuierbare Kammer mit zumindest einem wannenartigen Aufnahmeelement für das zu behandelnde Material und die überschichtete Konservierungslösung, und die Trockenanlage eine Schockgefrierzelle sowie eine Gefrier Trocknungseinheit aufweist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockenanlage eine im Verfahrensablauf der Schockgefrierzelle vorgeschaltete Trockenpresse mit Abflußvorrichtung für die ausgepreßte überschüssige Konservierungslösung aufweist.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 273 902 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87890296.4

(51) Int. Cl.4: **D21H 5/00 , D21H 1/48 ,
D21H 3/02 , D21H 3/72**

(22) Anmeldetag: 28.12.87

(30) Priorität: 30.12.86 AT 3459/86

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.07.88 Patentblatt 88/27

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI NL SE

(66) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 03.05.89 Patentblatt 89/18

(71) Anmelder: Republik ÖSTERREICH, vertreten
durch das BUNDESMINISTERIUM FÜR
WISSENSCHAFT UND FORSCHUNG,
dieses vertreten durch die
ÖSTERREICHISCHE NATIONAL-BIBLIOTHEK
Josefsplatz 1
A-1015 Wien(AT)

(72) Erfinder: Wächter, Otto, Prof. Mag.
Penzlgasse 4
A-2540 Bad Vöslau(AT)
Erfinder: Ruhm, Walter
Enzersdorferstrasse 32
A-2340 Mödling(AT)
Erfinder: Banik, Gerhard, Dr.
Strassergasse 8-12/II/12
A-1190 Wien(AT)

(74) Vertreter: Pinter, Rudolf
Patentanwalt Dipl.-Ing. Rudolf Pinter
Elisabethstrasse 1/24
A-1010 Wien(AT)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur konservatorischen Behandlung von Papier.

(57) Zur Konservierung von Papier, insbesondere von
solchem mit hohem Holzschliffzusatz, wird das zu
behandelnde Papier, welches ohne weiteres auch in
Form eines Blockes bis zu etwa 400 Seiten vorlie-
gen kann, in einer Vakuumkammer mit Konservie-
rungslösung getränkt und anschließend schockgefro-
ren und gefriergetrocknet. Als Konservierungslösung
dient eine Mischung aus Festigungsmittel und Neu-
tralisierungssagens; vorzugsweise eine Mischungslö-
sung von Methylcellulose und Kalziumhydroxid.

EP 0 273 902 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 89 0296

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL4)
Y	ABSTRACT BULLETIN, Band 57, Nr. 5, November 1986, Seite 651, Nr. 5730, Appleton, Wisconsin, US; L.R. TAYLOR: "Restoration and identification of water-soaked documents: case study", & J. FORENSIC SCI. 31, Nr. 3: 1113-1118 (Juli 1986) * Insgesamt *	1	D 21 H 5/00 D 21 H 1/48 D 21 H 3/02 D 21 H 3/72
Y	US-A-3 676 182 (R.D. SMITH) * Insgesamt *	1	
A	---	2-4,6	
A	FR-A-1 144 031 (SOCIETE DE SERVICES PUBLICS ET D'INDUSTRIES) * Zusammenfassung *	1,11	
A	US-A-4 522 843 (R.A. KUNDROT) * Spalten 2,3 *	2,7,9	
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 56, Nr. 3, September 1985, Seite 353, Nr. 3090, Appleton, Wisconsin, US; C. BAKER: "Seminar on paper sizing [held] May 21, 1985 [in] Washington, D.C.: Program, Abstracts, Bibliography and Glossary", & Am. INST. CONSERV.: 47p (c1985) * Zeilen 4,5,10,11; Zusammenfassung *	8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL4) D 21 H
A	US-A-3 969 549 (J.C. WILLIAMS et al.) * Spalte 4, Zeile 57 - Spalte 5, Zeile 36; Spalte 6, Zeile 11 - Spalte 8, Zeile 21; Beispiele 1-4 *	1,2,10,11	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-02-1989	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPF FORM 150 (03/81) (P/040)

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 87 89 0296

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-1 938 162 (ETHYL CORP.) * Figur; Seiten 2-5,8-13; Beispiele I,X,XI *	1,10,11	
A	US-A-3 472 611 (W.H. LANGWELL)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-02-1989	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (1.1.83) (P.040)

BEST AVAILABLE COPY